Beiträge zur Kenntniss

der

Isonitrosokörper.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät

der

UNIVERSITÄT BASEL

von

Carl Schramm
von Pfäffikon (Canton Zürich).

ZÜRICH.
Druck von J. Schabelitz.
1883.

Beiträge zur Kenntniss

der

Isonitrosokörper.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät

der

UNIVERSITÄT BASEL

von

Carl Schramm
von Pfäffikon (Canton Zürich).

ZÜRICH.
Druck von J. Schabelitz.
1883.

Herrn **Professor Dr. Victor Meyer**

in Hochachtung und Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Der ursprüngliche Zweck dieser Arbeit, welche während der Jahre 1882/83 im analytischen Laboratorium des eidgenössischen Polytechnikums auf Veranlassung und unter Leitung von Herrn Professor V. Meyer ausgeführt wurde, war der, die eigenthümliche Zersetzung der „Isonitrosoketone“ durch Mineralsäuren aufzuklären. Unter den Zersetzungsproducten fanden sich die „Glyoxime“, welche darauf direct dargestellt und genauer charakterisirt wurden. Daran schliesst sich eine Untersuchung über die Einwirkung von Hydroxylamin auf Monobromacetophenon und Benzylchlorid.

Die Citate: „Berichte“ beziehen sich auf die „Berichte der deutschen chemischen Gesellchaft“, in denen sich auch einige Mittheilungen über diese Arbeit finden.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548826_0160

Ueber die Zersetzung der Isonitrosoketone durch Säuren.

Bei den Untersuchungen über die Isonitrosoverbindungen der Acetone (welche damals noch als wahre Nitrosokörper galten und deren einfachstes Glied nach dem Schema $CH_3 . CO . CH_2 (NO)$ formulirt wurde) hatte Herr Professor *V. Meyer* die Beobachtung gemacht, dass dieselben beim Kochen mit concentrirter Salzsäure unter Zersetzung aufgelöst werden und dass die so erhaltene Lösung alle Reactionen des Hydroxylamins zeigt. Um den Verlauf dieser auffallenden Zersetzung weiter zu verfolgen, stellte ich die nachfolgenden Versuche an:

Isonitrosomethylaceton,
$CH_3 . CO . CNOH . CH_3$,

wurde mit concentrirter Salzsäure gekocht und die Lösung auf dem Wasserbade zur Vertreibung der überschüssigen Salzsäure erhitzt. Beim Erkalten erstarrte die Flüssigkeit zu einer Krystallmasse, bei weniger starkem Eindampfen schieden sich weisse Nadeln ab, welche die bekannten Hydroxylaminreactionen zeigten. Eine Analyse bestätigte, dass salzsaures Hydroxylamin vorlag. Die Krystalle wurden in wenig heissem Alkohol gelöst, mit wasserfreiem Aether ausgefällt und gewaschen, dann über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet.

Chlorbestimmung:

0,1275 gr. Substanz gaben 0,2632 gr. AgCl, entsprechend 0,0649 gr. Cl.

Berechnet für $NH_3O.HCl$:	Gefunden:
51,01 % Cl	50,90 % Cl

Zugleich bildet sich bei der Reaction Essigsäure. Das Isonitrosoketon wurde mit Salzsäure am Rückflusskühler gekocht, dann die Lösung mit viel Wasser verdünnt und zur Hälfte abdestillirt, das Destillat ward mit Barytwasser alkalisch gemacht, eingedampft, der überschüssige Baryt mit Kohlensäure ausgefällt, abfiltrirt und das im Filtrat befindliche Baryumacetat mehrmals umkrystallisirt.

Baryumbestimmung:

0,1144 gr. Substanz gaben 0,0974 gr. $BaSO_4$, entsprechend 0,0573 gr. Ba

Berechnet für $Ba(C_2H_3O_2)_2 + H_2O$:	Gefunden:
50,18 % Ba	50,09 % Ba

Sonach entsteht aus Isonitrosomethylaceton beim Kochen mit starker Salzsäure Hydroxylamin und Essigsäure. Die Erklärung dieses Vorgangs bietet Schwierigkeiten, zumal wenn man bedenkt, dass *Gutknecht*[1]) beim Erhitzen des gleichen Ketons mit verdünnter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 140° glatt Essigsäure und Ammoniak erhielt nach der Gleichung:

$$C_4H_7O_2N + 2H_2O = 2C_2H_4O_2 + NH_3.$$

Eine ähnliche Gleichung, für die von mir beobachtete Zersetzung aufgestellt, würde lauten:

[1]) Inaugural-Dissertation. Zürich 1880.

$C_4 H_7 O_2 N + 3 H_2 O = 2 C_2 H_4 O_2 + N H_3 O + H_2$., und ist daher, wegen des übrig bleibenden Wasserstoffs (H_2) unwahrscheinlich. Dennoch habe ich einige Versuche zu ihrer Prüfung angestellt. Zunächst versuchte ich, ob bei der Reaction irgend ein Gas auftritt, überzeugte mich aber des Bestimmtesten vom Gegentheil. — Es war dann an die Möglichkeit zu denken, dass neben der Essigsäure noch Aldehyd entstände nach der Gleichung:

$C_4 H_7 O_2 N + 2 H_2 O = C_2 H_4 O_2 + C_2 H_4 O + N H_3 O.$

Allein es wird bei der Reaction keine Spur von Aldehyd gebildet. Ebenso wenig entsteht Alkohol. Es war endlich noch denkbar, dass der nach der ersten Gleichung angenommene Wasserstoff zwar nicht frei auftritt, wohl aber einen Theil des Ketons zu Ketin reducirt; aber es konnten bei der Reaction keine nennenswerthen Mengen eines basischen Körpers gefunden werden. — Zu bemerken ist noch, dass auch verdünnte Schwefelsäure die Spaltung des Ketons unter Hydroxylaminbildung bewirkt.

Nach dem Mitgetheilten wird man für die Zersetzung des Nitrosoketons durch Säuren unter den von mir eingehaltenen Bedingungen etwa folgende Annahme machen können: Das Isonitrosoketon zerfällt zunächst nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ C = NOH \\ | \\ CH_3 \end{array} + H_2O = NH_3O + \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

Das so primär gebildete Diacetyl wird aber nicht als solches erhalten, sondern ist, wie wir durch *Wislicenus* und *Ponomareff*[1]) wissen, unbeständig; statt seiner erhielten diese Forscher, welche es aus Jodacetyl und Silber zu gewinnen versuchten, bekanntlich Essigsäure, deren Anhydrid und einen stechend riechenden flüchtigen Körper, der sich nach einiger Zeit unter Abscheidung einer braunen humusartigen Substanz zersetzt: dem analog erhielt ich, in wässriger Lösung arbeitend, Essigsäure. Dass auch hier flüchtige, undefinirbare Nebenproducte entstehen, erkennt man, wenn man die bei der Zersetzung des Nitrosoketons durch Salzsäure entstehende salzsaure Lösung der Destillation unterwirft. Das vollkommen farblose Destillat nimmt dann auf Zusatz von Alkalien eine tiefbraune Farbe an.

Bezüglich der, trotz alledem noch einigermassen räthselsaften Zersetzung des Nitrosoketons durch Säuren muss ich noch bemerken, dass das Hydroxylamin zwar in grosser, die Essigsäure indessen in einer der Theorie bei weitem nicht entsprechenden Menge auftritt, so dass wohl noch andere, schwer fassbare Reactionen neben der genannten Umsetzung stattfinden müssen. Durch die Untersuchung der analogen Reaction bei den niederen und höheren Homologen, dem Isonitrosoaceton und Isonitrosobenzylaceton, hoffte ich weitere Aufklärung zu erhalten, kam jedoch auch bei diesen Versuchen zu keinem positiven Resultat, ausser demjenigen, zu constatiren, dass auch hier Hydroxylamin abgespalten wird.

Was die Menge des aus dem Isonitrosoketon beim

[1]) Berichte V. 525.

Kochen mit Salzsäure entstehenden Hydroxylamins betrifft, so ist dieselbe etwas kleiner als die theoretische, d. h. auf ein Molekül Keton erhielt ich nur annähernd ein Molekül Hydroxylamin; bei einem quantitativen Versuch erhielt ich aus 0,253 gr. Keton 0,141 gr. NH_3O. HCl, entsprechend 81 % der Theorie.

Das Deficit an Hydroxylamin erklärt sich durch die Entstehung von:

Dimethylglyoxim.

Ausser Hydroxylamin und Essigsäure entsteht bei der Spaltung des Nitrosoketons noch ein fassbares Nebenproduct in kleiner Menge. Dasselbe lässt sich der salzsauren Lösung durch Aether entziehen, bildet farblose, kleine, in Wasser sehr schwer lösliche Krystalle und sublimirt bei ca. 215°. Es schmilzt nur beim rapiden Erhitzen über freier Flamme. Dieser Körper ist das nächst höhere Homologe des von *V. Meyer* und *Janny* beschriebenen Methylglyoxims,[1])

$$CH_3 . CNOH . CH . NOH,$$

[1]) Der Name dieser Substanz wurde mehrmals geändert. Bei ihrer ersten Darstellung aus Dichloraceton und Isonitrosoaceton und Hydroxylamin (von *V. Meyer* und *Janny*, Berichte XV 1166,) wurde sie als „Acetoximsäure" bezeichnet. Ihre hier beschriebenen höheren Homologen wurden zuerst nach den, ihnen zu Grunde liegenden Ketonen benannt und ihr Name dementsprechend in „Dimethylacetoximsäure" verändert. Die Entdeckung des „Glyoxims",

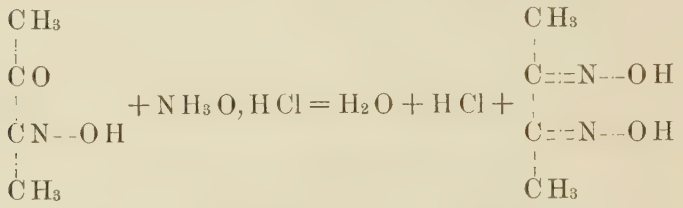
$$CH . NOH . CH . NOH,$$

der Muttersubstanz dieser Körperklasse, (*Wittenberg* und *V. Meyer*, Berichte XVI. 508) veranlasste die jetzt gebrauchten Benennungen.

also das Dimethylglyoxim,

$$CH_3 . CNOH . CNOH . CH_3,$$

welches sich durch die Einwirkung eines kleinen Theils bereits gebildeten Hydroxylamins auf noch unzersetztes Isonitrosomethylaceton bildet, nach der Gleichung[2]):



Da es bei dieser Reaction nur in kleiner Menge entsteht, bereitete ich mir ein grösseres Quantum desselben, indem ich eine wässrige Lösung des Isonitrosoketons mit salzsaurem Hydroxylamin versetzte. Bald krystallisirte das Dimethylglyoxim in weissen, glänzenden, spiessigen Krystallen, die, ohne Weiteres abfiltrirt und mit kaltem Wasser ausgewaschen, die reine Substanz darstellen. Eine Stickstoffbestimmung liefert folgende Zahlen:

0,1531 gr. gaben 33 cc feuchten Stickstoff bei 17° C. und 726 mm Druck.

Berechnet für $C_4H_8N_2O_2$:	Gefunden:
24,14 % N	23,89 % N

Dieser Körper ist mit dem oben erwähnten Nebenproduct durchaus identisch.

Analog dieser Nebenreaction bildet sich bei der Zersetzung des Isonitrosoacetons das von *V. Meyer* und *Janny*

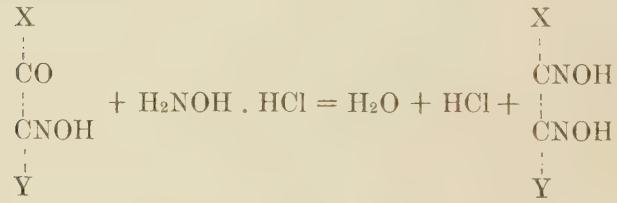
[2]) *Treadwell* und *Westenberger*. Berichte XV, 2786.

dargestellte Methylglyoxim selbst. Ich konnte dasselbe, wie das Vorhergehende, durch Aether extrahiren und erhielt es rein weiss und von richtigem Schmelzpunkte, 151°.

Weitere Zersetzungsproducte habe ich, wie schon oben erwähnt, bei den Versuchen mit Isonitrosoaceton nicht isoliren können.

Ueber die Glyoxime.

Die glatte Reaction, welche das Isonitrosomethylaceton mit Hydroxylamin gab, liess sich auch bei den höheren Isonitrosoketonen durchführen. Ich erhielt dadurch noch drei weitere Homologe des oben beschriebenen Dimethylglyoxims. Die Darstellungsweise war im Allgemeinen folgende: Die Isonitrosoketone wurden, je nach ihrer Natur, in siedendem Wasser, Weingeist oder absolutem Alkohol gelöst, und eine Lösung von salzsaurem Hydroxylamin im Ueberschuss zugesetzt. Beim Erkalten oder auf Wasserzusatz schied sich das Glyoxim ab. Diese Umsetzung lässt sich durch folgende allgemeine Formel ausdrücken:



(Isonitrosoketon.) (Glyoxim.)

Die auffallende Erscheinung, dass das salzsaure Salz des Hydroxylamins leichter und rascher wirkt, als die freie Base, hat sich seither in vielen Fällen bestätigt. So können gewisse aromatische Ketone überhaupt nur durch salzsaures Hydroxylamin, nicht aber durch freies, in Isonitrosoverbindungen übergeführt werden.

Auf etwas andere Weise wurde das Phenylglyoxim erhalten, wie bei diesem erwähnt wird.

Ich gehe nun zur Beschreibung der einzelnen Glyoxime und ihrer Derivate über.

Methyläthylglyoxim.

$CH_3 . CNOH . CNOH . CH_2 . CH_3$.

Isonitrosoäthylaceton wurde in siedendem Wasser gelöst und ein Ueberschuss von salzsaurem Hydroxylamin, in Wasser gelöst, zugesetzt. Sogleich schieden sich kleine, weisse Krystallnadeln ab, welche abfiltrirt und mit kaltem Wasser gewaschen wurden, bis das Filtrat nicht mehr auf Salzsäure reagirte. Ueber Schwefelsäure oder auf dem Wasserbade getrocknet sind sie rein. Sie schmelzen unter Gelbfärbung bei 170° C. und stellen das Methyläthylglyoxim dar.

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CNOH \\ | \\ C_2H_5 \end{array} + NH_3O . HCl = H_2O + HCl + \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CNOH \\ | \\ CNOH \\ | \\ C_2H_5 \end{array}$$

Analyse:

0,1581 gr. gaben 0,1060 gr. H_2O und 0,2649 gr. CO_2, entsprechend 0,0118 gr. H und 0,07225 gr. C;

0,1505 gr. gaben 29,1 cc feuchten Stickstoff bei 17° C. und 714,6 mm Druck.

0,1668 gr. gaben 33,1 cc feuchten Stickstoff bei 19,5° C. und 721 mm Druck.

	Berechnet für $C_5H_{10}N_2O_2$:	Gefunden:
C	46,16 %	45,69 %
H	7,69 %	7,46 %
N	21,54 %	21,07 %; 21,56 %
O	24,61 %	(25,29 %)

Natriumsalz des Methyläthylglyoxims.

0,35 gr. Natrium wurden in 4 gr. absolutem Alkohol gelöst und 1,5 gr. Methyläthylglyoxim, in absolutem Aether gelöst, dazu gegossen. Es entstand ein käsiger, schön weisser Niederschlag, welcher mit Aether gewaschen und im Vacuum getrocknet wurde. Er stellt ein Natriumsalz des Methyläthylglyoxims mit einem Atom Natrium dar. (Ich hatte ein Salz mit zwei Atomen Natrium erwartet, die angewandte Menge Natrium entsprach unter dieser Voraussetzung einem Gramm des Glyoxims, den Ueberschuss des letzteren wollte ich mit Aether entfernen.)

Eine Natriumbestimmung ergab folgende Zahlen:

0,4349 gr. gaben 0,2051 gr. Na_2SO_4

entsprechend 0,0664 gr. Na;

	Berechnet für $C_5H_9NaN_2O_2$:	Gefunden:
Na:	15,13 %	15,27 %

Das Salz bildet sich demgemäss nach der Gleichung:

$$CH_3 . (CNOH)_2 C_2H_5 + C_2H_5ONa = C_2H_5OH + CH_3 (CNOH . CNONa) C_2H_5$$

Die Frage, welches Wasserstoffatom durch Natrium ersetzt ist, bleibt offen.

Methylpropylglyoxim,

$CH_3 . CNOH . CNOH . CH_2 . CH_2 . CH_3$.

Isonitrosopropylaceton wurde in Wasser und Alkohol gelöst und wässrige Hydroxylaminlösung zugesetzt. Nach kurzem Stehen krystallisirt das Methylpropylglyoxim aus, in kleinen spiralig gruppirten Nadeln. Es schmilzt bei 168°.

Stickstoffbestimmung:

0,2222 gr. gaben 38,6 cc feuchten Stickstoff bei 18° C. und 720,6 mm Druck.

	Berechnet für $C_6H_{12}N_2O_2$:	Gefunden:
N	19,44 %	19,01 %

Methylbenzylglyoxim,

$CH_3 . CNOH . CNOH . C_7H_7$.

Isonitrosobenzylaceton wurde, da es in Wasser schwer löslich ist, in heissem Alkohol gelöst und mit einer alkoholischen Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat im Ueberschuss versetzt. Auf Zusatz von Wasser entstand eine milchige Trübung und es schieden sich bei längerem Stehen kleine, weisse Nadeln von Methylbenzylglyoxim ab, welche bei 180—181° C. schmelzen.

Stickstoffbestimmung:

0,2184 gr. gaben 28,9 cc feuchten Stickstoff bei 17° und 715,1 mm Druck.

	Berechnet für $C_{10}H_{12}N_2O_2$:	Gefunden:
N	14,58 %	14,43 %

Phenylglyoxim,

$C_6H_5 . C(NOH) . CH(NOH)$.

Dieser Körper wurde, analog der Bildung des Methylglyoxims — $CH_3 . C(NOH) . CH(NOH)$ — aus Dichloraceton,[1]) so aus Dibromacetophenon und Hydroxylamin gewonnen.

2 gr. Dibromacetophenon, 2 gr. käufl. salzsaures Hydroxylamin und 4 gr. krystallisirte Soda wurden in Alkohol und Wasser gelöst und auf dem Wasserbade circa 10 Stunden lang ganz gelinde erwärmt. Dann wurde die Lösung mit Wasser verdünnt, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether extrahirt. Dieser hinterliess beim Verdunsten einen gelblichweissen, stickstoffhaltigen Rückstand. Derselbe wurde gereinigt entweder durch mehrfaches Waschen mit Benzol, oder durch Lösen in verdünnter Natronlauge, Ansäuern, und nochmaliger Extraction mit Aether. So gereinigt zeigt die Substanz den Schmelzpunkt 152° C. Das Phenylglyoxim löst sich leicht in Alkohol und Aether, schwer in Benzol, unlöslich ist es in Ligroin.

Aus der ätherischen Lösung wird es durch Ligroin ausgefällt.

Es bildet sich nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ CHBr_2 \end{array} + 2\,NH_3O = H_2O + 2\,HBr + \begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CNOH \\ | \\ CH . NOH \end{array}$$

[1]) *V. Meyer* und *Janny*, Berichte XV. 1165.

Sticktoffbestimmung:

0,1206 gr. gaben 19,55 cc feuchten Stickstoff bei 23,5° C. und 723,5 mm Druck.

	Berechnet für $C_8H_8N_2O_2$:	Gefunden:
N	17,07 %	17,32 %

Phenylglyoxim-Silber,

$C_6H_5 . (C_2N_2O_2H_2Ag)$.

Phenylglyoxim wurde in concentrirtem Ammoniak gelöst und mit concentrirter Silbernitratlösung versetzt. Der entstandene, käsige, gelblichweisse Niederschlag wurde rasch unter Lichtabschluss an der Pumpe filtrirt und ausgewaschen. Im Vacuum getrocknet geht er in ein graues Pulver über.

Das Phenylglyoxim-Silber entspricht dem „acetoximsauren Silber“ von *V. Meyer* und *Janny*.

Silberbestimmung:

0,0898 gr. gaben 0,0354 gr. Ag.

	Berechnet für $C_8H_7AgN_2O_2$:	Gefunden:
Ag	39,85 %	39,42 %

Die Glyoxime sublimiren unterhalb ihres Schmelzpunktes in schönen, weissen Nadeln unter partieller Zersetzung. In Wasser sind die höhermolecularen fast unlöslich, dagegen lösen sich alle leicht in Alkohol und

Aether. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure spalten sie Hydroxylamin ab, während sie sich andererseits beim Erhitzen der Isonitrosoketone mit concentrirten Säuren bilden.

Gegen Basen sind die Glyoxime ziemlich indifferent. In Ammoniak sind sie schwer löslich, in Natronlauge lösen sie sich beim Erwärmen, beim ruhigen Stehen in der Kälte nur in concentrirter Kalilauge. Eine Ausnahme machen die nur mit einem Kohlenwasserstoffrest substituirten Glyoxime, das Methylglyoxim, das Phenylglyoxim und auch das Glyoxim selber. Diese lösen sich in Ammoniak leicht und man kann aus dieser Lösung ihre Silbersalze ausfällen, ein Verhalten, das bei den andern Glyoximen nicht beobachtet wurde. Diese Salze enthalten nur ein Atom Silber, und hierdurch, sowie durch das scheinbar analoge Verhalten der Isonitrosoketone wurde die Aufstellung der Hypothese veranlasst, dass das Silberatom in diesen Salzen nicht in der „N O H“-Gruppe an Stelle des H-Atoms stände, sondern dass das neben der Oximidogruppe am Kohlenstoff stehende Wasserstoffatom durch Silber ersetzt sei.[1])

Diese Ansicht wurde für die Isonitrosoketone von Cérésole[2]) widerlegt und muss daher wohl auch für die Glyoxime fallen gelassen werden; auch die Existenz des Methyläthylglyoxim-Natrium spricht gegen dieselbe.

[1]) Berichte XVI. 182.

[2]) Inaugural-Dissertation, Zürich 1883. S. 39.

Aether der Glyoxime.

Die Einführung von Alkoholradicalen in die Glyoxime scheint mit Schwierigkeiten verknüpft zu sein, wenigstens erhielt ich bei verschiedenen Versuchen unbrauchbare Resultate.

Dagegen liefern die Glyoxime mit Essigsäure-Anhydrid glatt Diacetyläther, welche leicht und schön krystallisiren.

Methylglyoxim-Diacetyläther

wurde nach folgender Gleichung erhalten:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CNOH \\ \| \\ CNOH \\ | \\ H \end{array} + \begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{matrix} > O = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CNOC_2H_3O \\ \| \\ CNOC_2H_3O \\ | \\ H \end{array} + H_2O$$

Man erhitzt das Methylglyoxim mit etwas mehr als der theoretischen Menge Essigsäure-Anhydrid und erhält im gelinden Sieden, bis die Masse anfängt sich zu bräunen. Dann giesst man dieselbe auf flache Uhrschalen und lässt diese im Vacuum stehen. Nach einiger Zeit erstarrt der

Aether in fein verzweigten Nadeln, welche bei 51° schmelzen. Aus Ligroin krystallisirt derselbe in schönen weissen durchsichtigen Prismen, welche sich jedoch nach einigen Wochen zersetzen, indem sie hohl, undurchsichtig und feucht werden. Beim Erhitzen verpufft der Aether unter Blausäureentwickelung.

Stickstoffbestimmung:

0,2037 gr. gaben 26,5 cc feuchten Stickstoff bei 13,5° und 732 mm Druck.

	Berechnet für $C_7H_{10}N_2O_4$:	Gefunden:
N	15,05 %	14,77 %

(Bei dem Versuch, den obigen Körper mittelst Chloracetyl darzustellen, trat vollständige Verkohlung ein.)

Methyläthylglyoxim-Diacetyläther,

$C_9H_{14}N_2O_4$,

wurde wie der vorhergehende aus Methyläthylglyoxim und Essigsäure-Anhydrid erhalten

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CNOH \\ | \\ CNOH \\ | \\ C_2H_5 \end{array} + (C_2H_3O)_2O = H_2O + \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CNOC_2H_3O \\ | \\ CNOC_2H_3O \\ | \\ C_2H_5 \end{array}$$

Er krystallisirt in flachen Prismen, welche sich in Alkohol und Aether leicht, in heissem Wasser schwer auflösen. Aus Ligroin krystallisirt er, noch leichter und

schöner als der vorige, in durchsichtigen, zersetzlichen Prismen. Schmelzpunkt 67 °.

Stickstoffbestimmung:

0,1420 gr. gaben 17 cc feuchten Stickstoff bei 14 ° und 717,9 mm Druck.

	Berechnet für $C_9H_{14}N_2O_4$:	Gefunden:
N	13,08 %	13,29 %

Methylbenzylglyoxim-Diacetyläther,

$$CH_3 — CNOC_2H_3O — CNOC_2H_3O — C_7H_7,$$

wurde analog den vorigen dargestellt. Er wird in kleinen, weissen Krystallen erhalten, welche bei 80 ° schmelzen.

Stickstoffbestimmung:

0,1002 gr. gaben 9,8 cc feuchten Stickstoff bei 23 ° C. und 722 mm Druck.

	Berechnet für $C_{14}H_{18}N_2O_4$:	Gefunden:
N	10,15 %	10,46 %

Uebersicht

der bis jetzt bekannten Glyoxime und ihrer Derivate.

Name:	Formel:	Schmelzpunkt:	Beschrieben von:
Glyoxim	$C_2H_4N_2O_2$	178°	*M. Wittenberg* u. *V. Meyer.*
Glyoxim-Silber	$C_2H_3AgN_2O_2$		Denselben.
Methylglyoxim	$C_3H_6N_2O_2$	153°	*V. Meyer* und *A. Janny.*
Methylglyoxim-Silber	$C_3H_5AgN_2O_2$		Denselben.
Methylglyoxim-Diacethyläther	$C_7H_{10}N_2O_4$	51°	*C. Schramm.*
Dimethylglyoxim	$C_4H_8N_2O_2$	(subl. 215°)	—
Methyläthylglyoxim	$C_5H_{10}N_2O_2$	170°	—
Methyläthylglyoxim-Natrium	$C_5H_9NaN_2O_2$		—
Methyläthylglyoxim-Diacethyläther	$C_9H_{14}N_2O_4$	67°	—
Methylpropylglyoxim	$C_6H_{12}N_2O_2$	168°	—
Phenylglyoxim	$C_8H_8N_2O_2$	152°	—
Phenylglyoxim-Silber	$C_8H_7AgN_2O_2$		—
Methylbenzylglyoxim	$C_{10}H_{12}N_2O_2$	180—181°	—
Methylbenzylglyoxim-Diacetyläther	$C_{14}H_{16}N_2O_4$	80°	—
Diphenylglyoxim	$C_{14}H_{12}N_2O_2$	237°	*H. Goldschmidt* u. *V. Meyer.*

Ueber
zwei aromatische Hydroxylaminderivate.

Nachdem die Einwirkung von Hydroxylamin sowohl auf Acetone wie auf Dichloraceton untersucht worden war, schien es von Interesse, seine Einwirkung auf ein monohalogensubstituirtes Keton zu prüfen. Auf Veranlassung von Herrn Professor *V. Meyer* habe ich zu diesem Zwecke Monobromacetophenon gewählt.

Monobromacetophenon und Hydroxylamin.

Monobromacetophenon — $CH_2Br . CO . C_6H_5$ — wurde in wässrigem Alkohol gelöst, mit mehr als zwei Molekülen salzsauren Hydroxylamins versetzt und 12 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Dann wurde der Alkohol verdampft und die Flüssigkeit mit Aether extrahirt. Dieser hinterliess beim Verdunsten ein gelbliches Oel, welches nach kurzer Zeit erstarrte. Das so erhaltene Product enthielt Brom und Stickstoff, der Schmelzpunkt verschiedener Proben schwankte zwischen 70° und 150°, es schien demnach sehr unrein zu sein. Seine Krystallisationsfähigkeit ist sehr gering, bei Destillationsversuchen zersetzte es sich. Durch wiederholtes

Waschen mit Benzol erhielt ich es fast rein weiss vom Schmelzpunkte 161—163°. Ganz rein erhält man es, wenn man es in wenig verdünnter Natronlauge löst, mit verdünnter Schwefelsäure unter Abkühlung ansäuert und wieder mit Aether extrahirt. So gereinigt, schmilzt es bei 162—163° und ist ganz bromfrei. Die Elementaranalyse ergab die Formel $C_8 H_{10} N_2 O_2$.

0,3394 gr. gaben 0,1897 gr. H_2O und 0,7201 gr. CO_2, entsprechend 0,02108 gr. H und 0,1967 gr. C;

0,1098 gr. gaben 17 cc feuchten Stickstoff bei 19,5° und 723 mm Druck.

0,1223 gr. gaben 19,1 cc feuchten Stickstoff bei 20° und 718,8 mm Druck.

	Berechnet für $C_8 H_{10} N_2 O_2$:	Gefunden:
C	57,83 %	57,86 %
H	6,03 %	6,21 %
N	16,87 %	16,87 %; 16,87 %
O	19,27 %	(19,06 %)

Der Körper bildet sich demgemäss nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CO + NH_3O \,.\, HCl = HBr + 2HCl + H_2O + C{=}{=}NOH \\ | \\ CH_2Br + NH_3O \,.\, HCl \end{array} \qquad \begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ \\ | \\ CH_2{-}{-}NH_2O \end{array}$$

Auffallend bei dieser Umsetzung ist es, dass dabei Bromwasserstoff in salzsaurer Lösung abgespalten werden muss, um den Eintritt des Hydroxylaminrestes an Stelle eines Halogenatoms zu ermöglichen.

(Durch Einwirkung alkalischer Hydroxylaminlösung

auf Monobromacetophenon entstand eine schmutzigweisse Masse, aus der sich auf keine Weise ein reiner Körper isoliren liess; wahrscheinlich verursacht das Alkali Nebenreactionen.)

Der erhaltene Körper ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schwierig in heissem Wasser und in Benzol, unlöslich ist er in Ligroin und kaltem Wasser. In Alkalien löst er sich und wird durch Säuren wieder ausgefällt. Mit concentrirten Säuren erhitzt, spaltet er Hydroxylamin ab.

Ein

Silbersalz

dieses Körpers wird erhalten, indem man ihn in wenig concentrirtem Ammoniak auflöst, die Lösung mit concentrirter Silbernitratlösung versetzt und den entstandenen hellgelben voluminösen Niederschlag rasch unter Lichtabschluss an der Pumpe filtrirt und mit Wasser auswäscht. Im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, stellt er ein gelbes Pulver dar. Dasselbe enthält ein Atom Silber an Stelle eines Wasserstoffatoms:

Analyse:

0,1742 gr. gaben 0,0694 gr. Silber.

	Berechnet für $C_8 H_9 Ag N_2 O_2$:	Gefunden:
Ag	39,56 %	39,84 %

Dem oben beschriebenen Phenylglyoxim, von dem er sich in der Zusammensetzung nur durch zwei Wasser-

stoffatome unterscheidet, ist der Körper aus Monobromacetophenon sehr ähnlich.

Benzylchlorid und Hydroxylamin.

Um für die Fähigkeit eines an einen Kohlenwasserstoffrest gebundenen Halogenatoms, mit einem Wasserstoffatom des Hydroxylamins zu reagiren, einen weitern Beweis zu erbringen, wurde Benzylchlorid mit salzsaurem Hydroxylamin in analoger Weise behandelt, ich erhielt jedoch nur eine geringe Menge einer stickstofffreien Flüssigkeit, wahrscheinlich Benzylalkohol. Mit alkalischer Hydroxylaminlösung erlangt man indess glatt ein

Dibenzylhydroxylamin.

3 gr. Benzylchlorid, 3 gr. käufliches salzsaures Hydroxylamin und 6 gr. krystallisirte Soda wurden in Wasser und Alkohol gelöst und eine halbe Stunde lang am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten wird der Kolben von einer milchigen Trübung erfüllt, welche sich nach kurzer Zeit zu feinen, weissen, zolllangen Nadeln sondert, die den Kolben ganz durchziehen. Dieselben wurden abfiltrirt und mit Wasser gewaschen. Die Analyse der lufttrockenen Substanz ergab die Formel:

$C_{14}H_{15}NO$.

0,1785 gr. gaben 0,1136 gr. H_2O und 0,5137 gr. CO_2,
entsprechend 0,0126 gr. H und 0,1401 gr. C;
0,2401 gr. gaben 14,4 ^{cc} feuchten Stickstoff
bei 21° und 729,5 ^{mm} Druck;

0,2537 gr. gaben 15,6 cc feuchten Stickstoff bei 22° und 717,9 mm Druck.

	Berechnet für $C_{14}H_{15}NO$:	Gefunden:
C	78,87 %	78,49 %
H	7,04 %	7,06 %
N	6,57 %	6,55 %; 6,57 %
O	7,51 %	(7,88 %)

Die Bildung dieses Körpers erfolgt nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_5CH_2Cl \\ C_6H_5CH_2Cl \end{matrix} + H_2NOH = (C_6H_5CH_2)_2NHO + 2HCl$$

Das Dibenzylhydroxylamin schmilzt bei 123°, beim Destilliren zersetzt es sich. Es löst sich in Alkohol, Aether und Benzol, schwerer in Ligroin, Schwefelkohlenstoff und Eisessig, wenig in heissem Wasser, unlöslich ist es in Ammoniak, Natronlauge und Salzsäure.

Ein

salzsaures Salz

dieses Körpers wird erhalten, wenn man trockenes Salzsäuregas auf den in absolutem Aether gelösten Körper einwirken lässt. Es fällt dann als weisses Pulver aus, das mit Aether gewaschen und im Vacuum getrocknet wurde.

Chlorbestimmung:

0,1209 gr. Substanz gaben 0,0693 gr. AgCl, entsprechend 0,01714 gr. Cl.

	Berechnet für $(C_7H_7)_2NOH.HCl$:	Gefunden:
Cl	14,23 %	14,18 %

Die Ergebnisse der vorstehenden Arbeit, kurz zusammengefasst, lauten:

1. Durch Zersetzung der Isonitrosoketone mit Säuren entstehen Hydroxylamin und Fettsäuren.
2. Die Glyoxime sind Vertreter einer neuen homologen Reihe; sie sind durch zwei, an benachbarte Kohlenstoffatome gebundene Oximidogruppen charakterisirt. Sie bilden leicht schön krystallisirende Diacetylester, sowie — wenigstens zum Theil — Salze mit je einem Metallatom.
3. An einen Kohlenwasserstoffrest gebundene Halogenatome haben die Fähigkeit, mit dem Wasserstoff des Hydroxylamins zu reagiren. Wenn dies auch für Fettkörper nicht beobachtet ist, so beweisen es doch meine Versuche für die Abkömmlinge der aromatischen Reihe.

An dieser Stelle sei es mir noch gestattet, meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Professor Victor Meyer,

meinen innigsten Dank auszusprechen für die vielfachen Anregungen und die thatkräftige Unterstützung, die er mir während meines ganzen Studiums und besonders bei der Ausführung der vorliegenden Arbeit zu Theil werden liess.